

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-180325

(43)Date of publication of application : 26.06.2002

(51)Int.Cl.

D01F 6/26

D01F 6/22

(21)Application number : 2000-381369

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 15.12.2000

(72)Inventor : MATSUMOTO YUICHI
IGARASHI ICHIRO

(54) FIBROUS FORMED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a flexible synthetic fiber of high mechanical strength with high heat resistance and chemical resistance.

SOLUTION: The objective fibrous formed product is obtained by spinning a polymer having a melting point, wherein the polymer is characterized by being a norbornene-based ring-opened polymer, a norbornene-based ring-opened polymer's hydrogenated product or a styrene-based polymer's hydrogenated product containing syndiotactic structure.

(C) WPI / Thomson

AN - 2003-003208 [01]

AP - JP20000381369 20001215

PR - JP20000381369 20001215

TI - Fibrous molded product such as fishing net rope, is formed by spinning meltable polymer, such as a norbornene-type ring-opened polymer (hydride) or a styrene type polymer hydride of syndiotactic structure

IW - FIBRE MOULD PRODUCT FISH NET ROPE FORMING SPIN MELT POLYMER NORBORNENE TYPE RING OPEN HYDRIDE STYRENE SYNDIOTACTIC STRUCTURE

IN - IGARASHI I; MATSUMOTO Y

PA - (JAPG) NIPPON ZEON KK

PN - JP2002180325 A 20020626 DW200301

PD - 2002-06-26

IC - D01F6/26; D01F6/22

ICAI- D01F6/22; D01F6/26

ICCI- D01F6/02

DC - A17 F01

AB - NOVELTY :

The fibrous molded product is obtained by spinning a meltable polymer chosen from norbornene type ring opened polymer, norbornene type ring opened polymer hydride or styrene type polymer hydride of syndiotactic structure.

- USE :

As rope for fishing nets and clothes.

- ADVANTAGE :

The fibrous product is excellent in heat resistance, chemical-resistance and strength.

- ORGANIC CHEMISTRY :

Preferred Monomer: The norbornene type ring opened polymer contains 10 mol.% or more of repeat units derived from norbornene type monomer of 3 or more rings per polymer total repeating units.

- EXAMPLE :

Molybdenum containing compound of formula (A) (in weight parts) (0.0068) was added with cyclohexane (24), dicyclopentadiene (6) and 1-hexene (0.00573), and polymerization was performed at room temperature. After 3 hours, the polymerization reaction solution was poured into isopropanol and polymer was precipitated. The precipitate was dried under reduced pressure at 40[deg]C for 40 hours after filtration, and norbornene type ring opened polymer (5.5) with weight average molecular weight of 103000 and number average molecular weight of 37000 was obtained. The polymer had melting point of 218[deg]C and glass transition temperature of 95[deg]C. Subsequently, pentaerythrityl-tetrakis [3-(3,5-di-tertiary butyl-4-hydroxy phenyl)propionate] (0.2) was added as hindered phenol type antioxidant for the ring opened polymer (100). The mixture was melted at 320[deg]C in a twin-screw extruder and pelletized. The pellets were melted and extruded and passed through a spinneret. The spun fibers were provided with oil, cooled in a water tank, wound and fibrous molded product was obtained. The fibrous molded product was heat processed for 3 minutes at 160[deg]C and the processed product had tensile strength of 1.1 GPa and tensile elasticity of 7.9 GPa, based on ASTM D638. The fibrous molded product had extension degree of 0.1 mm. The thermogravimetry

reduction initiation temperature of the product measured based on JISK 7120 was 360[deg]C. Chemical resistance of the molded product was measured by immersing the product for 24 hours in each of acetone, toluene, cyclohexane, carbon tetrachloride, hydrochloric acid and aqueous ammonia at 23[deg]C. The product had excellent chemical resistance since swelling or dissolution were not observed.

[Image]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-180325

(P2002-180325A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データベース(参考)

D 0 1 F 6/26

D 0 1 F 6/26

4 L 0 3 5

6/22

6/22

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-381369(P2000-381369)

(22) 出願日 平成12年12月15日 (2000.12.15)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

(72) 発明者 松本 裕一

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 五十嵐 一郎

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74) 代理人 10009/180

弁理士 前田 均 (外 2 名)

Fターム(参考) 4L035 BB31 BB57 CC02 DD14 EE01

EE08 EE20

(54) 【発明の名称】 繊維状成形品

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性および耐薬品性に優れ、かつ、高強度の屈曲性合成繊維を提供すること。

【解決手段】 融点を有する重合体を紡糸してなる繊維状成形品であって、前記重合体が、ノルボルネン系開環重合体、ノルボルネン系開環重合体水素化物またはシジオタクチック構造含有スチレン系重合体水素化物であることを特徴とする繊維状成形品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 融点を有する重合体を紡糸してなる繊維状成形品であって、

前記重合体が、ノルボルネン系開環重合体、ノルボルネン系開環重合体水素化物またはシンジオタクチック構造含有スチレン系重合体水素化物であることを特徴とする繊維状成形品。

【請求項2】 前記ノルボルネン系開環重合体が、重合体全繰返し単位中に3環体以上のノルボルネン系単量体由来の繰返し単位を10モル%以上含有するものである請求項1に記載の繊維状成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ノルボルネン系開環重合体、該開環重合体の水素化物またはシンジオタクチック構造含有スチレン系重合体水素化物の繊維状成形品に関し、さらに詳しくは、耐熱性および耐薬品性に優れ、高強度であるノルボルネン系開環重合体、該開環重合体水素化物またはシンジオタクチック構造含有スチレン系重合体水素化物の繊維状成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】これまで熱可塑性樹脂からなる合成繊維として、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミドなど、結晶部に非晶部が介在する構造の屈曲性高分子繊維が風合いと機械的強度をほどよく兼ね備えた繊維として衣料用、魚網・ロープ等の産業用に広く使用されている。しかし、これらはいずれも耐熱性や耐薬品性の点で不十分であった。これに対して、耐熱性や耐薬品性を改善する繊維としてシンジオタクチックポリスチレン繊維が提案された（特開平1-183516号公報）。しかし、これによっても耐熱性や耐薬品性は未だ十分ではなく、また、強度の改善が望まれるものであった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、風合いを損なうことなく、耐熱性および耐薬品性に優れ、高強度である繊維を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、融点を有する、ノルボルネン系開環重合体もしくはノルボルネン系開環重合体水素化物またはシンジオタクチック構造含有スチレン系重合体水素化物を紡糸してなる繊維が、上記目的にかなうことを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。かくして本発明によれば、(1) 融点を有する重合体を紡糸してなる繊維状成形品であって、前記重合体が、ノルボルネン系開環重合体、ノルボルネン系開環重合体水素化物またはシンジオタクチック構造含有スチレン系重合体水素化物であることを特徴とする繊維状成形品、および、(2) 前記ノルボルネン系

開環重合体が、重合体全繰返し単位中に3環体以上のノルボルネン系単量体由来の繰返し単位を10モル%以上含有するものである上記(1)に記載の繊維状成形品、が提供される。

【0005】また、好ましい態様として、(3) 前記重合体がノルボルネン系開環重合体水素化物である上記

(1) または(2)に記載の繊維状成形品、(4) 前記ノルボルネン系開環重合体またはその水素化物の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量がポリスチレン換算で500~1,000,000である上記(1)~(3)のいずれかに記載の繊維状成形品、(5) 前記ノルボルネン系開環重合体水素化物またはシンジオタクチック構造含有スチレン系重合体水素化物が、炭素-炭素二重結合の50%以上を水素化して得られたものである上記(1)~(4)のいずれかに記載の繊維状成形品、および、(6) 前記ノルボルネン系開環重合体、該重合体水素化物またはシンジオタクチック構造含有スチレン系重合体水素化物の融点が130~400℃である上記(1)~(5)のいずれかに記載の繊維状成形品、が提供される。

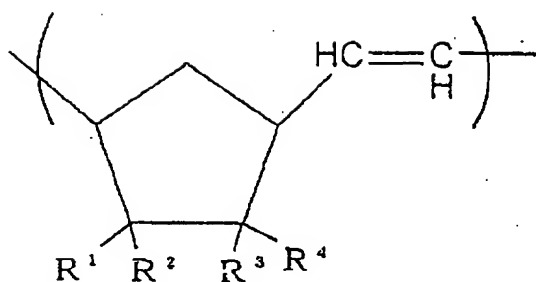
【0006】

【発明の実施の形態】本発明で用いるノルボルネン系開環重合体は、ノルボルネン環を有する単量体を開環重合して得られる重合体である。該ノルボルネン系開環重合体は、その重量平均分子量(Mw)が、クロロホルムを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(ポリスチレン換算)で、通常、500~1,000,000、好ましくは1,000~600,000、より好ましくは5,000~400,000である。Mwが過度に低いと繊維状成形品の機械的強度が低下するおそれがあり、一方、Mwが過度に高いと熔融流動性が悪化して紡糸が困難になる可能性がある。本発明に用いるノルボルネン系開環重合体は、従来のノルボルネン系開環重合体と異なり、融点(以下、Tmと記すことがある。)を有する。融点は重合体の結晶部分が融解する温度である。融点の測定は、一般に、示差走査熱量計を用いて、重合体の結晶成分の融解に起因する吸熱ピークに基づいて行うことができる。該ノルボルネン系開環重合体の融点は、通常、130~400℃、好ましくは200℃~400℃の間にある。

【0007】本発明に用いるに好適なノルボルネン系開環重合体は、3環体以上のノルボルネン系単量体由来の繰返し単位(a)を全繰返し単位中に10~100モル%含有するものである。3環体以上のノルボルネン系単量体は、ノルボルネン環(これに2環含まれる)以外に1つ以上の環を有するノルボルネン系単量体であり、好ましくは、ジシクロペンタジエンである。該単量体由来の繰返し単位(a)としては、例えば、下記一般式(1)または(2)における円弧状括弧で示される繰返し単位が挙げられる。

【0008】

【化1】



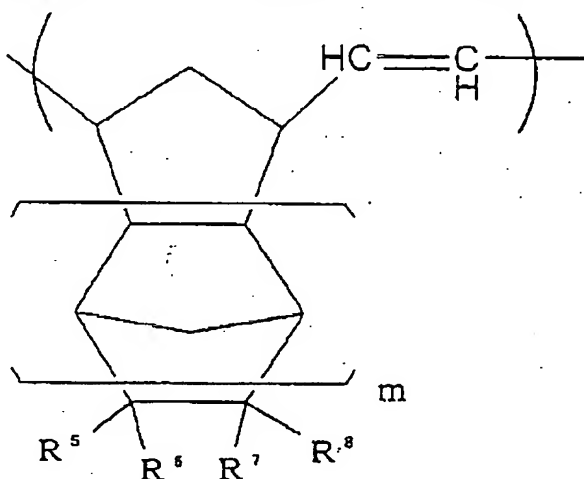
(1)

【0009】(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、又はハロゲン原子、ケイ素原子、酸素原子もしくは窒素原子を含む置換基を表し、 R^1 または R^2 と R^3 または R^4

とは互いに結合して炭素数1～40の炭化水素基が結合した環を形成してもよい。)

【0010】

【化2】



(2)

【0011】(式中、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、又はハロゲン原子、ケイ素原子、酸素原子もしくは窒素原子を含む置換基を表し、 R^5 または R^6 と R^7 または R^8 とは互いに結合して炭素数1～40の炭化水素基が結合した環を形成してもよい。 m は1または2である。)

【0012】本発明においては、ノルボルネン系開環重合体中にノルボルネン系単量体以外の単量体由来の繰返し単位があってもよいが、ノルボルネン系単量体由来の繰返し単位は、好ましくは20モル%以上、より好ましくは50モル%以上含有するものが、結晶性繊維の不良発生頻度が低くなり好適である。本発明に用いるノルボルネン系開環重合体水素化物は、上記のノルボルネン環を有する単量体を開環重合して得られる重合体の、主鎖または／および側鎖に存在する炭素-炭素二重結合に水素を付加させて得られるものである。

【0013】該ノルボルネン系開環重合体水素化物は、その重量平均分子量(Mw)が、クロロホルムを溶媒と

するゲルパーミエーションクロマトグラフィー(ポリスチレン換算)で、通常500～1,000,000、好ましくは1,000～600,000、より好ましくは5,000～400,000である。Mwが過度に低いと成形品の機械的強度が低下するおそれがあり、逆に、Mwが過度に高いと熔融流動性が悪化して成形加工が困難となる可能性がある。本発明に用いるノルボルネン系開環重合体水素化物は、従来のノルボルネン系開環重合体水素化物と異なり、融点を有する。融点は重合体の結晶部分が融解する温度である。融点は前述の測定法などによって求めることができる。該ノルボルネン系開環重合体水素化物のTmは、通常、130℃～400℃、好ましくは200～400℃の間にある。

【0014】本発明に用いるに好適なノルボルネン系開環重合体水素化物は、ノルボルネン系単量体由来の繰返し単位を全繰返し単位中に10～100モル%、好ましくは50～100モル%、特に好ましくは70～100モル%含有する開環重合体で、通常、その炭素-炭素

二重結合の50%以上に水素を付加して得られる水素化物である。本発明に用いるノルボルネン系開環重合体およびその水素化物（以後、この両者を総称して「ノルボルネン系樹脂」ということがある。）は、ノルボルネン系単量体を開環重合し、必要に応じて水素化して得ることができる。

【0015】ノルボルネン系樹脂を得るためのノルボルネン系単量体としては、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-ブチルノルボルネン、5-ヘキシルノルボルネン、5-デシルノルボルネン、5-シクロヘキシルノルボルネン、5-シクロペンチルノルボルネンなどの無置換またはアルキル基を有するノルボルネン類；5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-プロペニルノルボルネン、5-シクロヘキセニルノルボルネン、5-シクロペンテニルノルボルネンなどのアルケニル基を有するノルボルネン類；5-フェニルノルボルネンなどの芳香環を有するノルボルネン類；

【0016】5-メトキシカルボニルノルボルネン、5-エトキシカルボニルノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニルノルボルネン、5-メチル-5-エトキシカルボニルノルボルネン、ノルボルネニル-2-メチルプロピオネイト、ノルボルネニル-2-メチルオクタネイト、ノルボルネン-5, 6-ジカルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチルノルボルネン、5, 6-ジ（ヒドロキシメチル）ノルボルネン、5, 5-ジ（ヒドロキシメチル）ノルボルネン、5-ヒドロキシイソプロピルノルボルネン、5, 6-ジカルボキシノルボルネン、5-メトキシカルボニル-6-カルボキシノルボルネンなどの酸素原子を含む極性基を有するノルボルネン類；5-シアノノルボルネン、ノルボルネン-5, 6-ジカルボン酸イミドなどの窒素原子を含む極性基を有するノルボルネン類などが挙げられる。

【0017】本発明において好適なノルボルネン系単量体は、3環体以上の多環式ノルボルネン系単量体（a'）である。3環体以上の多環式ノルボルネン系単量体（a'）の具体例としては、ジシクロペンタジエン、またはジシクロペンタジエンの5員環部分の二重結合を飽和させたトリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカ-3-エン、トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]ウンダー-3-エンなどを挙げることができる。さらに、テトラシクロ[6.5.0.1^{2,5}.0^{8,13}]トリデカ-3, 8, 10, 12-テトラエン（1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレンともいう）、テトラシクロ[6.6.0.1^{2,5}.0^{8,13}]テトラデカ-3, 8, 10, 12-テトラエン（1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセンともいう）などの芳香環を有するノルボルネン誘導体；

【0018】テトラシクロドデセン、8-メチルテトラ

シクロドデセン、8-エチルテトラシクロドデセン、8-シクロヘキシルテトラシクロドデセン、8-シクロペンチルテトラシクロドデセンなどの無置換またはアルキル基を有するテトラシクロドデセン類；8-メチリデンテトラシクロドデセン、8-エチリデンテトラシクロドデセン、8-ビニルテトラシクロドデセン、8-プロペニルテトラシクロドデセン、8-シクロヘキセニルテトラシクロドデセン、8-シクロペンテニルテトラシクロドデセンなどのノルボルネン環外に二重結合を有するテトラシクロドデセン類；8-フェニルテトラシクロドデセンなどの芳香環を有するテトラシクロドデセン類；

【0019】8-メトキシカルボニルテトラシクロドデセン、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロドデセン、8-ヒドロキシメチルテトラシクロドデセン、8-カルボキシテトラシクロドデセン、テトラシクロドデセン-8, 9-ジカルボン酸、テトラシクロドデセン-8, 9-ジカルボン酸無水物などの酸素原子を含む置換基を有するテトラシクロドデセン類；8-シアノテトラシクロドデセン、テトラシクロドデセン-8, 9-ジカルボン酸イミドなどの窒素原子を含む置換基を有するテトラシクロドデセン類；8-クロロテトラシクロドデセンなどのハロゲン原子を含む置換基を有するテトラシクロドデセン類；8-トリメトキシシリルテトラシクロドデセンなどのけい素原子を含む置換基を有するテトラシクロドデセン類；

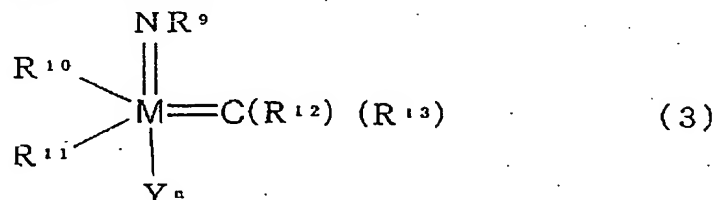
【0020】ヘキサシクロヘプタデセン、12-メチルヘキサシクロヘプタデセン、12-エチルヘキサシクロヘプタデセン、12-シクロヘキシルヘキサシクロヘプタデセン、12-シクロペンチルヘキサシクロヘプタデセンなどの無置換またはアルキル基を有するヘキサシクロヘプタデセン類；12-メチリデンヘキサシクロヘプタデセン、12-エチリデンヘキサシクロヘプタデセン、12-ビニルヘキサシクロヘプタデセン、12-プロペニルヘキサシクロヘプタデセン、12-シクロヘキセニルヘキサシクロヘプタデセン、12-シクロペンテニルヘキサシクロヘキサデセンなどの環外に二重結合を有するヘキサシクロヘプタデセン類；12-フェニルヘキサシクロヘプタデセンなどの芳香環を有するヘキサシクロヘプタデセン類；

【0021】12-メトキシカルボニルヘキサシクロヘプタデセン、12-メチル-12-メトキシカルボニルヘキサシクロヘプタデセン、12-ヒドロキシメチルヘキサシクロヘプタデセン、12-カルボキシヘキサシクロヘプタデセン、ヘキサシクロヘプタデセン-12, 13-ジカルボン酸、ヘキサシクロヘプタデセン-12, 13-ジカルボン酸無水物などの酸素原子を含む置換基を有するヘキサシクロヘプタデセン類；12-シアノヘキサシクロヘプタデセン、ヘキサシクロヘプタデセン-12, 13-ジカルボン酸イミドなどの窒素原子を含む置換基を有するヘキサシクロヘプタデセン類；12-ク

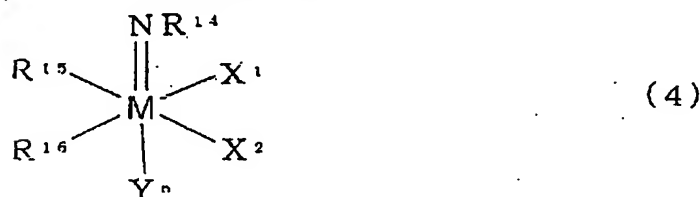
ロロヘキサシクロヘプタデセンなどのハロゲンを原子を含む置換基を有するヘキサシクロヘプタデセン類；12-トリメトキシシリルヘキサシクロヘプタデセンなどのけい素原子を含む置換基を有するヘキサシクロヘプタデセン類などが挙げられる。

【0022】これらの中でも、重合体の結晶性が高くなるという点で、三環体または四環体のものが好ましく、中でも直鎖状または分岐状の置換基を持たないジシクロペンタジエン、トリシクロ[4.3.0.1^{2.5}]-デカ-3-エン、テトラシクロ[6.5.0.1^{2.5}.0^{8.13}]-トリデカ-3,8,10,12-テトラエン、テトラシクロ[6.6.0.1^{2.5}.0^{8.13}]-テトラデカ-3,8,10,12-テトラエン、テトラシクロドデセン、8-メチルテトラシクロドデセンがさらに好ましく、ジシクロペンタジエンが特に好ましい。

【0023】上記の単量体には、エンド体とエキソ体の異性体が含まれる。本発明に用いるノルボルネン系樹脂を得るための単量体は、これら異性体の混合物であってもよいが、結晶性をより高めるためには、異性体混合物中において、いずれかの異性体成分の組成比が高いもの、すなわち、エンド体が70重量%以上のものかエキソ体が70重量%以上のものが好ましい。ノルボルネン系単量体は、それと共重合可能な環状オレフィン類と共重合させることができる。共重合可能な環状オレフィン



【0027】(式中、R⁹ はアルキル基またはアリール基を表し、R¹⁰ および R¹¹ は、互いに独立してアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミド基またはアリールアミド基を表す。R¹⁰ と R¹¹ は互いに結合していてもよい。R¹² および R¹³ は、互いに独立した水素、アルキル基またはアリール基を表し、アルキル基は好ましくは炭素数1~20の直鎖または分岐鎖状のアルキル基、または炭素数3~20のシクロアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基または



【0029】(式中、R¹⁴ はアルキル基またはアリー

ル基としては単環の環状オレフィンが挙げられる。単環の環状オレフィン類は、C₄ ~ C₂₀の環状オレフィンまたはジオレフィンとこれらの置換体であり、好ましくはC₄ ~ C₁₀の環状オレフィン又はジオレフィンとこれらの誘導体である。

【0024】単環の環状オレフィン類またはジオレフィン類の具体例としては、シクロブテン、シクロペンテン、メチルシクロペンテン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの特開昭64-66216などに記載されている単環の環状オレフィン系単量体；シクロヘキサジエン、メチルシクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチルシクロオクタジエン、フェニルシクロオクタジエンなどの特開平7-258318などに記載されている環状ジオレフィン系単量体を挙げることができる。

【0025】本発明で使用する、融点を有するノルボルネン系樹脂を得るために用いられる好適な重合触媒は、周期表第6族遷移金属と結合するイミド基を少なくとも一つ有し、さらに、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミド基及びアリールアミド基からなる群から選ばれる置換基を少なくとも一つ有する化合物を主成分として含有するものである。具体的には、下記一般式(3)

【0026】

【化3】

シクロヘキシル基などが挙げられる。また、アリール基は好ましくは炭素数6~20のものであり、例えば、フェニル基または2,3,4,5もしくは6位のいずれかに置換基を有する一五置換フェニル基である。Yは電子供与性の中性配位子であり、nは0~2の整数である。Nは窒素であり、Mは周期表第6族から選ばれる遷移金属である。) および、下記一般式(4)

【0028】

【化4】

ル基を表し、R¹⁵ および R¹⁶ は、互いに独立してア

ルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミド基またはアリールアミド基を表す。 R^{15} と R^{16} は互いに結合していてもよい。 X^1 および X^2 は、互いに独立したハロゲン、アルキル基、アリール基またはアルキルシリル基を表し、 Y は電子供与性の中性配位子であり、 n は0~2の整数である。 N は窒素であり、 M は周期表第6族から選ばれる遷移金属である。)を挙げることができる。

【0030】一般式(3)の R^9 と一般式(4)の R^{14} は、アルキル基またはアリール基であり、一般式(3)の R^{12} および R^{13} におけるアルキル基またはアリール基と同様に、アルキル基は好ましくは炭素数1~20の直鎖もしくは分岐鎖状のアルキル基、または炭素数3~20のシクロアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基またはシクロヘキシル基などが挙げられる。また、アリール基は好ましくは炭素数6~20のものであり、例えば、フェニル基または2、3、4、5もしくは6位のいずれかに置換基を有する1~5置換フェニル基である。また、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{15} および R^{16} は、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミド基またはアリールアミド基である。前記アルコキシ基は、好ましくは炭素数1~20のものであり、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基またはシクロヘキシル基などが挙げられる。アリールオキシ基は、好ましくは、例えば、フェノキシ基または2、3、4、5もしくは6位のいずれかに置換基を有する1~5置換フェノキシ基である。

【0031】前記置換フェニル基および置換フェノキシ基の有する置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基などのアルキル基もしくはシクロアルキル基；フェニル基、ナフチル基などのアリール基；トリメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基などのアルキル基もしくはアリール基を有するアルキルシリル類またはアルキルアリールシリル類；フッ素、塩素、臭素またはヨウ素などのハロゲン；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基；シアノ基；ナフチル基または2~8位のいずれかに上記同様の置換基を有する1~8置換ナフチル基などが挙げられる。

【0032】さらにアルキルアミド基またはアリールアミド基としては、好ましくはアルキル基の炭素数1~20のアルキルアミド基またはアリール基の炭素数が6~20のアリールアミド基であり、例えば、 N 、 N -ジメチルアミド基、 N -メチル(N -tert-ブチル)アミド基、 N -メチル(N -トリメチルシリル)アミド基、 N -フェニル- N -メチルアミド基、 N -フェニル(N -トリメチルシリル)アミド基、 N -(2,6-ジメチルフェニル)- N -メチルアミド基、 N -(2,6

-ジイソプロピルフェニル)- N -メチルアミド基、 N -(2,6-ジメチルフェニル)- N -(トリメチルシリル)アミド基、 N -(2,6-ジイソプロピルフェニル)- N -(トリメチルシリル)アミド基などが挙げられる。

【0033】本発明で使用するノルボルネン系樹脂を得るための重合触媒としては、式(3)または(4)中の R^{10} と R^{11} もしくは R^{15} と R^{16} とが互いに結合しているものが一層好適である。互いに結合しているアルコキシ基またはアリールオキシ基としてはプロピル-1,3-ジオキシ基、ブチル-1,4-ジオキシ基、シクロヘキシル-1,2-ジメトキシ基、2,2'-ビフェノキシ基、1,1'-ビス-2-ナフトキシ基などが挙げられる。アルキルアミド基またはアリールアミド基としては、1,3-プロピル- N , N' -ジメチルジアミド基、1,3-プロピル- N , N' -ジ(トリメチルシリル)ジアミド基、1,3-プロピル-ビス(フェニルアミド)基、 N , N' -ビス(トリメチルシリル)-2,2'-ビフェニルジアミド基などが挙げられる。

【0034】一般式(3)の R^{12} および R^{13} は、水素、アルキル基またはアリール基である。アルキル基またはアリール基の好ましいものとは、前述の一般式(3)の R^9 と一般式(4)の R^{14} のアルキル基またはアリール基の好ましいものと同様である。また、一般式(4)の X^1 および X^2 は、ハロゲン、アルキル基、アリール基、またはアルキルシリル基である。 X^1 または X^2 がアルキル基またはアリール基である場合の好ましいものは、前述の一般式(3)の R^9 と、一般式(4)の R^{14} のアルキル基またはアリール基の好ましいものと同様である。 X^1 または X^2 がハロゲンである場合の好ましい例はフッ素、塩素、臭素およびヨウ素が挙げられる。 X^1 または X^2 がアルキルシリル基の場合の好ましい例としては、トリメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基などのアルキル基の炭素数が1~20(炭素数6~20のアリール基を含んでもよい)のアルキルシリル類が挙げられる。

【0035】さらに、一般式(4)の Y は電子供与性の中性配位子であり、一般的にはヘテロ原子を有する電子供与性化合物で、具体的には、ホスフィン類、エーテル類、アミン類などを挙げることができる。ホスフィン類としてはトリメチルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどの、炭素数6~20のアリール基を含有してもよい、アルキル基の炭素数が1~20のトリアルキルホスフィン、またはアリール基の炭素数が6~20のトリアリールホスフィンが挙げられ、エーテル類としてはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタンなどが挙げられ、アミン類としてはトリメチルアミン、トリエチルアミンなどのトリアルキル

アミン、ピリジン、ルチジンなどが挙げられる。

【0036】重合活性を向上させる目的で、上記の重合触媒に有機金属還元剤を添加して重合してもよい。有機金属還元剤は、炭素数1～20の炭化水素基を有する周期律表第1、2、12、13、または14族の有機金属化合物を挙げることができる。中でも、有機リチウム、有機マグネシウム、有機亜鉛、有機アルミニウム、有機スズが好ましく、有機アルミニウム、有機スズが特に好ましい。有機リチウムとしては、*n*-ブチルリチウム、メチルリチウム、フェニルリチウムなどを挙げることができる。有機マグネシウムとしては、ブチルエチルマグネシウム、ブチルオクチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、エチルマグネシウムクロリド、*n*-ブチルマグネシウムクロリド、アリルマグネシウムブロミドなどを挙げることができる。有機亜鉛としては、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジフェニル亜鉛などを挙げることができる。有機アルミニウムとしては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリドなどを挙げることができる。有機スズとしては、*n*-ブチルスズ、テトラフェニルスズなどを挙げることができる。

【0037】有機金属還元剤を添加する量は、重合触媒の中心金属に対して、0.1～100倍が好ましく、0.2～50倍がより好ましく、0.5～20倍が特に好ましい。添加量が0.1倍以下では重合活性が向上せず、100倍以上であると、副反応が起こりやすくなる。単量体に対する重合触媒の割合は、重合触媒中の遷移金属対単量体のモル比が、通常、1:100～1:2,000,000、好ましくは1:500～1:1,000,000、より好ましくは1:1,000～1:500,000である。触媒量が多すぎると重合反応後の触媒除去が困難となり、少なすぎると十分な重合活性が得られない。

【0038】ノルボルネン系開環重合体の分子量を調整するために、分子量調整剤として、ビニル化合物またはジエン化合物を適量添加することができる。分子量調整剤に用いるビニル化合物またはジエン化合物としては、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィン類；スチレン、ビニルトルエンなどのスチレン類；エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのエーテル類；アリルクロライドなどのハロゲン含有ビニル化合物；グリシジルメタクリレートなど酸素含有ビニル化合物；アクリルアミドなどの窒素含有ビニル化合物；1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、2-メチル-1,4-ペンタジエン、2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエンなどの非共役ジエン、または1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-

ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどの共役ジエンなどを挙げることができる。ビニル化合物またはジエン化合物の量は、所望の分子量を持つ重合体を得るに足る量であればよく、通常は、単量体に対して0.1～10モル%である。

【0039】本発明に用いるノルボルネン系樹脂を得るための重合においては、反応を無溶媒で行うこともできるが、重合後、水素化反応を行う場合には、また、重合後に引き続き湿式紡糸を行う場合には、有機溶媒中で重合することが溶媒を共通に使えることも可能となるので好ましい。前記重合反応で用いる有機溶媒は、重合体および重合体水素化物が所定の条件で溶解もしくは分散し、かつ、重合および水素化反応に影響しないものであれば特に限定されないが、工業的に汎用されている溶媒が好ましい。このような有機溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ビシクロヘプタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデンシクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタンなどのハロゲン系脂肪族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系芳香族炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリルなどの含窒素炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類などの溶媒を使用することができるが、これらの中でも、工業的に汎用されている芳香族炭化水素や脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素またはエーテル類が好ましい。

【0040】なお、本発明に用いるノルボルネン系樹脂は耐薬品性に優れるため、上記溶媒の中には溶解しないものもある。そのような溶媒を用いる場合は、重合体などが分散している状態か一部溶解している状態で重合または水素化反応を行う。但し、重合体が融点を持たずに、水素化物となってはじめて融点を有する場合は、重合体が完全に溶解している状態で重合および水素化反応を行うこともできる。重合を有機溶媒中で行う場合には、溶液中の単量体の濃度は、1～50重量%が好ましく、2～45重量%がより好ましく、3～40重量%が特に好ましい。単量体の濃度が1重量%より小さいと生産性が悪いおそれがあり、50重量%より大きいと重合後の溶液粘度が高すぎて、その後の水素化反応が困難となる可能性がある。重合反応は、ノルボルネン系単量体と重合触媒を混合することにより開始される。重合温度は特に制限はないが、一般には、-30℃～200℃、好ましくは0℃～180℃である。重合時間は、1分間～100時間で、特に制限はない。こうして重合して得られた融点を有するノルボルネン系開環重合体は、ノル

ボルネン系開環重合体として紡糸に使用する場合は次ぎに溶媒などの揮発成分除去工程へ、または、溶液の状態のまま配合剤などの混合工程へ進められる。また、ノルボルネン系開環重合体水素化物として紡糸に使用する場合は、水素化のため水素添加反応工程へ移送される。

【0041】ノルボルネン系開環重合体の水素化は、主鎖または／および側鎖に存在する炭素-炭素二重結合に対して水素添加する反応であり、水素化触媒の存在下で反応系内に水素を供給して行う。水素化触媒としては、オレフィン化合物の水素化に際して一般に使用されているものであれば使用可能であり、特に制限されないが、例えば、次のようなものが挙げられる。均一系触媒としては、遷移金属化合物とアルカリ金属化合物の組み合わせからなる触媒系、例えば、酢酸コバルト／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリイソブチルアルミニウム、チタノセンジクロリド／*n*-ブチルリチウム、ジルコノセンジクロリド／*sec*-ブチルリチウム、テトラブトキシチタネート／ジメチルマグネシウムなどの組み合わせが挙げられる。さらに、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、クロロヒドリドカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムなどの貴金属錯体触媒を挙げることができる。

【0042】不均一触媒としては、ニッケル、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、またはこれらの金属をカーボン、シリカ、ケイソウ土、アルミナ、酸化チタンなどの担体に担持させた固体触媒、例えば、ニッケル／シリカ、ニッケル／ケイソウ土、ニッケル／アルミナ、パラジウム／カーボン、パラジウム／シリカ、パラジウム／ケイソウ土、パラジウム／アルミナなどの触媒系が挙げられる。水素化反応は、通常、不活性有機溶媒中で実施する。このような不活性有機溶媒としては、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；*n*-ペンタン、*n*-ヘキサンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、デカリンなどの脂環族炭化水素；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類などが挙げられる。

【0043】不活性有機溶媒は、通常は、重合反応溶媒と同じものでよく、重合反応液にそのまま水素化触媒を添加して反応させればよい。水素化反応は、使用する水素化触媒系によって適する条件範囲が異なるが、水素化温度は、通常、 -20°C ～ 250°C 、好ましくは -10°C ～ 220°C 、より好ましくは 0°C ～ 200°C であり、水素圧力は、通常、 $0.01\sim 5\text{MPa}$ 、好ましくは $0.05\sim 4\text{MPa}$ 、より好ましくは $0.1\sim 3\text{MPa}$ である。水素化温度が低すぎると反応速度が遅くなるおそれがあり、高すぎると副反応が起こる可能性がある。また、水素圧力が低すぎると水素化速度が遅くなり、高すぎると高耐圧反応装置が必要となるので好ましくない。

水素化率は、耐熱性の観点から、通常、50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上であり、水素化反応時間が0.1～10時間で上記水素化率が達成できる。

【0044】本発明においては、ノルボルネン系樹脂に代えてシンジオタクチック構造含有スチレン系重合体水素化物を使用することができる。シンジオタクチック構造含有スチレン系重合体としては、スチレン系重合体において立体構造が重合体の主鎖に対して側鎖フェニル基(置換基を有するものも含む)が交互に反対側に配置する構造の重合体で、その ^{13}C -NMRによるタクティシティーはダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、またはペンタッドで30%以上、好ましくは50%以上有するものである。スチレン系重合体としては、スチレン、フェニル基が結合する α 位の炭素にメチル基またはエチル基を有する置換基含有スチレン、または、フェニル基に炭素数1～4のアルキル基もしくはアルコキシ基またはハロゲン基を有する置換基含有スチレンの単独重合体もしくはこれらの単量体を50重量%以上含有する共重合体である。これらの中でもスチレン単独重合体、 α -メチルスチレン単独重合体、*p*-メチルスチレン単独重合体、*m*-メチルスチレン単独重合体、*tert*-ブチルスチレン単独重合体、*p*-クロロスチレン単独重合体または*m*-クロロスチレン単独重合体である。

【0045】シンジオタクチック構造含有スチレン系重合体の重合方法は、上記単量体を不活性な有機溶媒中で、または溶媒の不存在下で、チタン化合物、および水とトリアルキルアルミニウムの結合生成物触媒として、上記単量体を重合する(特開昭62-167700号公報)。シンジオタクチック構造含有スチレン系重合体のMwは、クロロホルムを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(ポリスチレン基準)で、通常500～1,000,000、好ましくは1,000～600,000、より好ましくは5,000～400,000である。Mwが過度に低いと繊維状成形品の機械的強度が低下するおそれがあり、逆に、Mwが過度に高いと熔融流動性が悪化して紡糸が困難となる可能性がある。

【0046】本発明では、シンジオタクチック構造含有スチレン系重合体中の芳香環および場合により主鎖または側鎖に存在する二重結合を水素化して使用する。シンジオタクチック構造含有スチレン系重合体の水素化反応は、上記ノルボルネン系開環重合体の水素化反応と同様にして行うことができる。水素化率は、通常、50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上である。水素化率が少なすぎると結晶化度が低くなり、また、耐熱性が低下するおそれがある。本発明に用いるシンジオタクチック構造含有スチレン系重合体水素化物は融点を有する。融点は重合体の結晶部分が融解する温度である。融点は前述の測定法などによっ

て求めることができる。シンジオタクチック構造含有スチレン系重合体水素化物の T_m は、通常、 $130\sim 400^\circ\text{C}$ 、好ましくは $200\sim 400^\circ\text{C}$ である。

【0047】ノルボルネン系開環重合体またはシンジオタクチック構造含有スチレン系重合体の水素添加反応の終了した反応溶液は、次ぎに水素添加触媒および過剰剤を分別する。分別後の重合体溶液は、溶媒などの揮発成分を除去し、その他の重合体や各種配合剤とともにペレットなどの成形用材料にしてから、または、溶液状態のままその他の重合体や各種配合剤と混合してから、紡糸工程に移送される。

【0048】溶媒などの揮発成分を除去する方法としては、凝固法や直接乾燥法など公知の方法を採用することができる。凝固法は、重合体溶液を重合体の貧溶媒と混合することにより、重合体を析出させる方法であり、貧溶媒の種類は不飽和環ビニル重合体水素添加物の種類により変化するが、たとえばエチルアルコール、*n*-プロピルアルコールもしくはイソプロピルアルコールなどのアルコール類；アセトンもしくはメチルエチルケトンなどのケトン類；酢酸エチルもしくは酢酸ブチルなどのエステル類などの極性溶媒を挙げることができる。凝固して得られた粒子状の成分は、たとえば真空中または窒素中若しくは真空中で加熱して乾燥させて粒子状にするか、さらに必要に応じて溶融押出機から押し出してペレット状にする。直接乾燥法は、重合体溶液を減圧下加熱して溶媒を除去する方法である。この方法には、遠心薄膜連続蒸発乾燥機、掻面熱交換型連続反応器型乾燥機、高粘度リアクタ装置などの公知の装置を用いて行うことができる。真空度や温度はその装置によって適宜選択され、限定されない。

【0049】本発明に用いるノルボルネン系樹脂またはシンジオタクチック構造含有スチレン系重合体水素化物には、その他の重合体を配合して使用することができる。その他の重合体としては、ゴム質重合体やその他の熱可塑性樹脂が挙げられる。ゴム質重合体は、ガラス転移温度（以下、 T_g と記すことがある。）が 40°C 以下の重合体である。ゴム質重合体にはゴムや熱可塑性エラストマーが含まれる。ブロック共重合体のごとくガラス転移温度が2点以上ある場合は、最も低いガラス転移温度が 40°C 以下であれば本発明においてゴム質重合体として用いることができる。ゴム質重合体のムーニー粘度（ $ML1+4$ ， 100°C ）は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常、 $5\sim 300$ である。

【0050】ゴム質重合体としては、例えば、エチレン- α -オレフィン系ゴム；エチレン- α -オレフィン-ポリエン共重合体ゴム；エチレン-メチルメタクリレート、エチレン-ブチルメタクリレートなどのエチレンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合体；エチレン-酢酸ビニルなどのエチレンと脂肪酸ビニルとの共重合体；アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシ

ル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリルなどのアクリル酸アルキルエステルの重合体；ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエンまたはスチレン-イソブレンのランダム共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ブタジエン-イソブレン共重合体、ブタジエン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体、ブタジエン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル-アクリロニトリル-スチレン共重合体などのジエン系ゴム；ブチレン-イソブレン共重合体；スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエンランダム共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体、水素化スチレン-イソブレンブロック共重合体などの芳香族ビニル共役ジエン系ブロック共重合体、低結晶性ポリブタジエン樹脂、エチレン-プロピレンエラストマー、スチレングラフトエチレン-プロピレンエラストマー、熱可塑性ポリエステルエラストマー、エチレン系アイオノマー樹脂などを挙げることができる。これらのゴム質重合体のうち、耐熱性、耐候性に優れた水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-イソブレンブロック共重合体などが好ましい。これらのゴム質重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせ用いることができる。

【0051】ゴム質重合体の量は、使用目的に応じて適宜選択される。耐衝撃性や柔軟性が要求される場合にはゴム質重合体の量は、ノルボルネン系樹脂またはシンジオタクチック構造含有スチレン系重合体水素化物100重量部に対して、通常0.01~100重量部、好ましくは0.1~70重量部、より好ましくは1~50重量部の範囲である。その他の熱可塑性樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、セルローストリアセテート、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどが挙げられる。これらのその他の熱可塑性樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合割合は、本発明の目的を損なわない範囲で適宜選択される。

【0052】本発明に用いるノルボルネン系樹脂またはシンジオタクチック構造含有スチレン系重合体水素化物には、本発明の目的を阻害しない範囲で、合成樹脂に一般的に用いられる各種配合剤を添加しても良い。各種配合剤としては、例えば、安定剤（酸化防止剤）、紫外線吸収剤、帯電防止剤、スリップ剤、防曇剤、染料、顔

料、着色剤、天然油、合成油、可塑剤、有機または無機の充填剤、抗菌剤、消臭剤、脱臭剤などが挙げられる。

【0053】安定剤としては、例えば、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス〔メチレン-3-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4"-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕などのフェノール系酸化防止剤；トリフェニルホスファイト、トリス(シクロヘキシルフェニル)ホスファイト、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレンなどリン系酸化防止剤；ジミリスチル3,3'-チオジプロピオネート、ジステアシル-3,3'-チオジプロピオネート、ラウリルステアシル-3,3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β -ラウリル-チオ-プロピオネート)などのイオウ系酸化防止剤などを挙げるができる。これらの中でも、フェノール系酸化防止剤が好ましい。これらの安定剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。安定剤の量は、本発明に用いるノルボルネン系樹脂またはシンジオタクチック構造含有スチレン系重合体水素化物100重量部に対して、通常0.001~5重量部、好ましくは0.01~2重量部の範囲である。

【0054】紫外線吸収剤および耐候安定剤としては、例えば、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロネート、4-〔3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ〕-1-(2-〔3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ〕エチル)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンなどのヒンダードアミン系化合物；2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-*tert*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系化合物；2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル-3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート系化合物などが挙げられる。これらの紫外線吸収剤および耐候安定剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。紫外線吸収剤および耐候安定剤の量は、

本発明に用いるノルボルネン系樹脂またはシンジオタクチック構造含有スチレン系重合体水素化物100重量部に対して通常0.001~5重量部、好ましくは0.01~2重量部の範囲である。

【0055】帯電防止剤としては、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコールなどの長鎖アルキルアルコール；アルキルスルホン酸ナトリウム塩および／またはアルキルスルホン酸ホスホニウム塩；ステアリン酸のグリセリンエステルなどの脂肪酸エステル；ヒドロキシアミン系化合物；無定形炭素、酸化スズ粉、アンチモン含有酸化スズ粉などを例示することができる。帯電防止剤の量は、本発明に用いるノルボルネン系樹脂またはシンジオタクチック構造含有スチレン系重合体水素化物100重量部に対して、通常0~5重量部の範囲である。

【0056】乾燥の終了したノルボルネン系樹脂またはシンジオタクチック構造含有スチレン系重合体は、上記のその他の重合体や配合剤と共に、例えば二軸混練機などにより、200~400℃程度の温度にて熔融混練した後、ペレット、顆粒、粉末などに加工して成形用材料として熔融紡糸に供される。または、これを溶媒に溶解させて湿式紡糸に供される。一方、前記したごとく、重合後の溶液状態もしくは水素化反応後の溶液状態で上記のその他の重合体や配合剤と混合して溶液状の成形用材料としてから湿式紡糸に供することもできる。

【0057】熔融紡糸は、重合体をその融点以上、分解温度未満の温度に加熱して熔融状態にして紡糸口金(細孔)から押出し、引き取りながら糸状にし、この過程で重合体に結晶構造を与え、冷却して巻き取る方法である。本発明に用いるノルボルネン系樹脂およびシンジオタクチック構造含有スチレン系樹脂水素化物は、融点が比較的高く、耐熱性が高いが、200~400℃の間で著しく低粘度になって流動性となる特徴を有している。この理由は明確ではないが、結晶性を有するため液晶状態になり急激に粘度が下がるものと考えられる。そのため本発明に用いるノルボルネン系樹脂およびシンジオタクチック構造含有スチレン系樹脂水素化物は熔融温度の高い樹脂であるにも拘らず、良く流動するので短時間で繊維状に成形することが可能である。

【0058】湿式紡糸は、重合体および配合剤などを含有する溶液を紡糸口金から凝固溶媒中に押出し、糸を伸張し、この過程で重合体に結晶構造を与えつつ溶媒を乾燥して除去する方法である。湿式紡糸に用いる溶媒は、重合反応に用いた溶媒や水素化反応に用いた溶媒をそのまま使用でき、また、ペレットなどの乾燥した成形用材料に対して加える溶媒としては、重合反应用溶媒に例示した溶媒を採用することができる。凝固溶媒としては、前記の重合体水素化物の凝固に用いた貧溶媒であるアルコール類、ケトン類、エステル類などを使用することができる。

【0059】本発明において繊維状成形品に供するノル

ボルネン系樹脂またはシンジオタクチック構造含有スチレン系重合体水素化物は、融点を有する重合体、すなわち結晶構造を形成する重合体であるので、熔融紡糸の場合も湿式紡糸の場合も重合体が細孔から押出されるときに繊維状成形品内部に結晶部を形成し、これと非晶部とが相俟って風合いのある屈曲性高分子となるのである。本発明の繊維状成形品は、ノルボルネン系樹脂またはシンジオタクチック構造含有スチレン系重合体水素化物と異種の重合体と複合紡糸を行って製造することもできる。複合紡糸の方法には、接合紡糸法と芯鞘紡糸法とがあり、いずれでもよい。接合紡糸法は、熔融状または溶液状の2種の重合体を2つの仕切られた紡糸口金から同時に紡糸し、口金吐出部で両者を貼り合わせて1本の繊維とする方法である。芯鞘紡糸法は、一方の重合体他方の重合体の周りを囲って流れる構造の吐出口として共押出しする方法である。複合する相手方の重合体の例としては、上記の配合可能なゴム質重合体やその他の熱可塑性樹脂が挙げられる。また、本発明の繊維状成形品は、中空の形状とすることも可能である。中空繊維を得る方法としては、吐出口金にマンドレルを設けて熔融状または溶液状の重合体を中空の形状で吐出する方法、円周状に配列した3～5個の吐出口金から出た重合体の熔融物または溶液の流れが膨らむバラス効果により互いに接合して中空部を形成させる方法などがある。

【0060】繊維状成形品の機械的強度を増大すべく結晶化度を高めるために、好ましくは延伸を行う。延伸とは、紡糸により形成された繊維状成形品を2～7倍程度伸張して塑性変形を与えることである。この塑性変形は、内部の摩擦で、結晶鎖は勿論、非晶鎖も引き伸ばして繊維軸方向に配向させる効果を有する。延伸を行うのに好ましい温度は、 T_g 以上で T_m 以下である。また、熱処理を行うことも好ましい。熱処理は、 T_g 以上で T_m 以下の温度、好ましくは $(T_g+10^\circ\text{C}) \sim (T_m-20^\circ\text{C})$ で、10分～数時間保持する操作で、延伸繊維の内部歪の緩和、結晶化の促進などの効果がある。

【0061】このようにして得られた本発明の繊維状成形品の直径は、通常、0.0001～1mm、好ましくは0.0001～0.5mm、より好ましくは0.0001～0.1mmである。本発明のノルボルネン系樹脂またはシンジオタクチック構造含有スチレン系重合体水素化物の繊維状成形品は、耐熱性、耐薬品性に優れ、かつ、引張強度など機械的強度が大きい。また、熱分解温度が高いので、加工温度範囲が広い利点を有する。なかでもノルボルネン系開環重合体水素化物の繊維状成形品は、耐熱性、引張り強度、引張り弾性率などに特に優れるので好ましい。これらの特徴を有する本発明の繊維状成形品は、撚糸せずに布帛にして不織布、汙布などに利

用でき、太く撚糸して織布にしてテント、帆布、各種袋地などに、また、紐条にしてロープ、包装紐、魚網、ネットなどに利用することができる。本発明のノルボルネン系樹脂またはシンジオタクチック構造含有スチレン系重合体水素化物は結晶性である一方で透明性にも優れるので、光ファイバーなどの光学用繊維にも利用できる。

【0062】

【実施例】以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。試験法は下記によった。なお、以下、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、重量基準である。

(1) ノルボルネン系開環重合体の重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)は、クロロホルムを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)による標準ポリスチレン換算値としてそれぞれ測定した。

(2) 水素化率は、赤外線吸収スペクトルにより測定した。

(3) 融点(T_m)およびガラス転位温度(T_g)は、示差走査熱量計(DSC)にて、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温して測定した。

【0063】(4) 熱重量減少開始温度は、繊維状成形品10gを窒素雰囲気中でJISK 7120に準じて測定した。

(5) 繊維状成形品の引張強度および引張り弾性率の試験は、ASTM D638によった。

【0064】(6) 繊維状成形品の耐薬品性試験は、長さ30cmの繊維各10本を、アセトン、トルエン、シクロヘキサン、四塩化炭素、塩酸(濃度35%)およびアンモニア水(濃度28%)各200mlにそれぞれ23℃にて24時間浸漬して取り出し、観察した結果を次に記す基準で記号に表した。

○：膨潤、溶解などの外観変化が全くない。引張強度低下もない。

△：若干膨潤が見られる。または、形状が崩れている。引張強度の低下度は0～50%である。

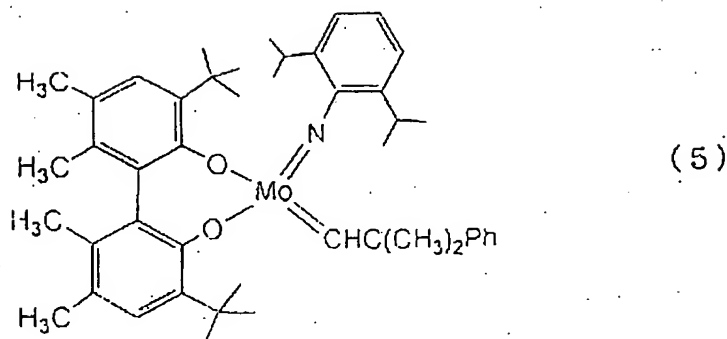
×：完全に、または、大部分溶解している。引張り強度の低下度は50%を超えている。

【0065】実施例1

攪拌機付きガラス反応器に、一般式(5)で示されるモリブデン化合物を0.0068部添加した後、シクロヘキサン24部、ジシクロペンタジエン6部、1-ヘキセン0.00573部を添加し、室温で重合反応を行った。

【0066】

【化5】



【0067】重合反応開始後、瞬時に白色の沈殿物が析出した。3時間反応後、重合反応液を多量のイソプロパノールに注いでポリマーを完全に析出させ、汙別洗浄後、40℃で40時間減圧乾燥した。得られたノルボルネン系開環重合体の収量は5.5部で、 M_w 103,000、 M_n 37,000であった。なお、 T_m は218℃、 T_g は95℃であった。次いで、該開環重合体100部にヒンダードフェノール系酸化防止剤ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕を0.2部添加し、二軸押出機により、樹脂温度平均320℃にて熔融混練し、ペレタイザーによりペレット化して成形用材料を得た。該ペレットを、押出機〔バレル温度310℃、ダイス温度320℃〕で熔融、押出し、押出機に連結させた紡糸用ノズルブロックを通過させ、オリフィングを通して直径0.1mmの糸にして水槽で冷却しつつ巻き取り、繊維状成形品を得た。紡糸速度は200m/minであった。次いで該繊維状成形品について、160℃にて3分間保持する熱処理を行った。繊維状成形品の引張強度は1.1GPa、引張り弾性率は7.9GPaであった。また、熱重量減少の開始温度が360℃であった。耐薬品性試験では、いずれも膨潤、溶解などの外観変化はなく、強度低下も見られなかった。

【0068】実施例2

攪拌機付きオートクレーブに、実施例1と同じ反応を行って得られた開環重合体5.0部とシクロヘキサン88部を加えた。次いでビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリジニルテニウム(IV)ジクロリド0.031部およびエチルビニルエーテル1.8部をシクロヘキサン18部に溶解した水素化触媒溶液を添加し、水素圧0.785MPa、温度120℃で10時間水素化反応を行った。反応後、反応液を多量のイソプロパノールに注いでポリマーを完全に析出させ、汉別洗浄した後、40℃で40時間減圧乾燥した。赤外線吸収スペクトルには、炭素-炭素二重結合由来の吸収は観測されず、水素化率は99%以上であった。なお、得られたノルボルネン系開環重合体水素化物の T_m は272℃、 T_g は102℃であった。以後、このノルボルネン系開環重合体水素化物を用いて実施例1と同様にしてペレットを作製

し、繊維状成形品の成形および熱処理を行った。繊維状成形品の直径は0.1mmであり、引張強度1.3GPa、引張り弾性率8.2GPaであった。また、熱重量減少の開始温度が400℃であった。耐薬品性試験では、いずれも膨潤、溶解などの外観変化はなく、強度低下も見られなかった。

【0069】実施例3

実施例2において、繊維状成形品を得る際に、押出速度より速く引き取って3倍延伸してから熱処理した他は実施例2と同様に行った。繊維状成形品の直径は0.06mmであり、引張強度0.2GPa、引張り弾性率20GPaであった。また、熱重量減少の開始温度が400℃であった。耐薬品性試験では、膨潤、溶解などの外観変化はなく、強度低下も見られなかった。

【0070】比較例1

実施例1において、成形用材料として T_g 96℃、 T_m 270℃のシジジオタクチックポリスチレン(s-P S)のペレットを用い、バレル温度を290℃に、ダイス温度を300℃にそれぞれ変更した他は実施例1と同様にして繊維状成形品を得た。次いで該成形品について、160℃にて3分間保持する熱処理を行った。繊維状成形品の直径は0.1mmであり、引張強度0.8GPa、引張り弾性率5GPaであった。熱重量減少の開始温度が300℃であった。また、耐薬品性試験では、塩酸水溶液には変化が見られなかったが、トルエンおよび四塩化炭素に溶解し、アセトン、シクロヘキサンおよびアンモニア水に膨潤して形状が崩れた。

【0071】比較例2

比較例1において、繊維状成形品を得た後に、これを温度150℃にて3倍延伸を行ってから熱処理した他は比較例1と同様に行った。繊維状成形品の直径は0.06mmであり、引張強度0.12GPa、引張り弾性率12GPaであった。また、熱重量減少の開始温度が300℃であった。耐薬品性試験は、比較例1と同様であった。

【0072】比較例3

実施例1において、成形用材料として T_g -125℃、 T_m 135℃の高密度ポリエチレンのペレットを用い、バレル温度を300℃に、ダイス温度を210℃にそれぞれ変更した他は実施例1と同様にして繊維状成形品を

得た。次いで該成形体について、80℃にて3分間保持する熱処理を行った。繊維状成形品の直径は0.1mmであり、引張強度0.5GPa、引張り弾性率4GPaであった。熱重量減少の開始温度が300℃であった。また、耐薬品性試験では、いずれにおいても膨潤、溶解などの外観変化はなく、強度低下も見られなかった。

【0073】比較例4

実施例1において、成形用材料としてTg72℃、Tm215℃のポリアミド（ナイロン6）のペレットを用い、バレル温度を250℃に、ダイス温度を260℃にそれぞれ変えた他は実施例1と同様にして繊維状成形品

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
延伸倍率	1	1	3	1	3	1	1
繊維状成形品の直径 (mm)	0.1	0.1	0.06	0.1	0.06	0.1	0.1
ガラス転移温度 (℃)	95	102	102	96	96	-125	72
融点 (℃)	218	272	272	270	271	135	215
熱重量減少開始温度 (℃)	360	400	400	300	300	300	300
引張強度 (GPa)	1.1	1.3	0.2	0.8	0.12	0.5	0.075
引張り弾性率 (GPa)	7.9	8.2	20	5	12	4	2.4
耐 薬 品 性	アセトン	○	○	○	△	○	×
	トルエン	○	○	○	×	○	×
	シクロヘキサン	○	○	○	△	○	△
	四塩化炭素	○	○	○	×	○	×
	(酸)	○	○	○	○	○	×
	(アルカリ)	○	○	○	△	○	△

【0075】表1に示すように、融点を有するノルボルネン系開環重合体およびその水素化物を用いて得られた本発明の繊維状成形品は、熱重量減少開始温度が高く、耐熱性が良く、有機溶媒、酸およびアルカリに侵されず耐薬品性に優れ、また、引張強度および引張り弾性率も同じ太さの繊維間で極めて大きい値であった。（実施例1～3）。一方、従来の繊維状成形品s-Psは延伸の有無に拘らず耐熱性および耐薬品性とも本発明の繊維状成形品に劣り、機械的強度も低かった（比較例1、2）。ナイロン6はs-Psと同様に耐熱性および耐薬

品性を得た。次いで該成形体について、150℃にて3分間保持する熱処理を行った。繊維状成形品の直径は0.1mmであり、引張強度0.075GPa、引張り弾性率2.4GPaであった。熱重量減少の開始温度が300℃であった。耐薬品試験では、シクロヘキサンに対して若干膨潤があった他はいずれにおいても完全または大部分溶解した。実施例1～3、比較例1～4の結果を表1に記す。

【0074】

【表1】

品性が本発明の繊維状成形品に劣り、機械的強度が一層劣るものだった（比較例4）。ポリエチレン繊維は、耐溶剤性は本発明の繊維状成形品と同等であるが、耐熱性および機械的強度に劣った（比較例3）。

【0076】

【発明の効果】本発明により、耐熱性および耐薬品性に優れ、かつ、高強度の、ノルボルネン系開環重合体もしくはその水素化物またはシンジオタクチック構造含有スチレン系重合体水素化物からなる繊維状成形品が提供される。